

PRODUCTION OF FLUORINE-CONTAINING STRAIGHT CHAIN ORGANOPOLYSILOXANE

Publication number: JP8003318

Publication date: 1996-01-09

Inventor: YAMAGUCHI KOICHI; KINOSHITA HIROBUMI;
KOBAYASHI NOBUYUKI

Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO

Classification:

- **International:** C08G77/24; C08G77/22; C08G77/00; (IPC1-7):
C08G77/24

- **European:**

Application number: JP19940159358 19940617

Priority number(s): JP19940159358 19940617

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8003318

PURPOSE: To easily obtain a fluorine-containing straight chain organopolysiloxane consisting of a polymer having an arbitrary fluorine content exclusively by a dechlorinating condensation reaction at a remarkably reduced production cost by reacting a specific dichlorosilane with an alpha,omega-dichlorosiloxane in the presence of a metal oxide. **CONSTITUTION:** This method for producing a straight chain organopolysiloxane containing fluorine is to react a dichlorosilane of formula I (R is a 1-6C alkyl or phenyl; Rf is a 3-15C perfluoroalkyl or a 3-15C perfluoroalkyl ether; R<1> is a bivalent organic group) having a fluorine-containing substituent with an X, W-dichlorosiloxane or polysiloxane of formula II [R<2> to R<7> are each a (non) substituted univalent hydrocarbon; (m) is 0 or 1-8] in the presence of an oxide of a metal selected from Mg, Ca, Al, Zn and Pd.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-3318

(43)公開日 平成8年(1996)1月9日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 G 77/24

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

NUH

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平6-159358

(22)出願日 平成6年(1994)6月17日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 山口 浩一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 木下 博文

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(74)代理人 弁理士 滝田 清暉

最終頁に続く

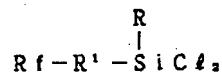
(54)【発明の名称】 含フッ素鎖状オルガノポリシロキサンの製造方法

(57)【要約】

【目的】 フッ素含有量を任意に設定することができる、簡便で製造コストの低い直鎖状含フッ素オルガノポリシロキサンの製造方法を提供すること。

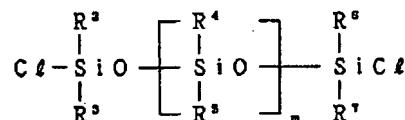
【構成】 有機溶媒の存在下で下記化1で表される含フッ素置換基を有するジクロロシランと下記化2で表される α , ω -ジクロロシロキサン又はポリシロキサンとを、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、亜鉛、パラジウムから選ばれる金属の酸化物の存在下で反応させることを特徴とする、含フッ素鎖状オルガノポリシロキサンの製造方法；

【化1】



化1中の R_f は、炭素原子数3~15の、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルキルエーテル基であり、 R^1 は2価の有機基である；

【化2】



化2中の、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は置換又は非置換の一価の炭化水素基であり、これらは同一でも異なっていても良い。また、 m は0又は1~8の整数である。

1

【特許請求の範囲】

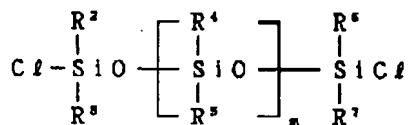
【請求項1】 有機溶媒の存在下で下記化1で表される含フッ素置換基を有するジクロロシランと、下記化2で表される α 、 ω -ジクロロシロキサン又はポリシロキサンとを、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、亜鉛、パラジウムから選ばれる金属の酸化物の存在下で反応させることを特徴とする含フッ素鎖状オルガノポリシロキサンの製造方法；

【化1】

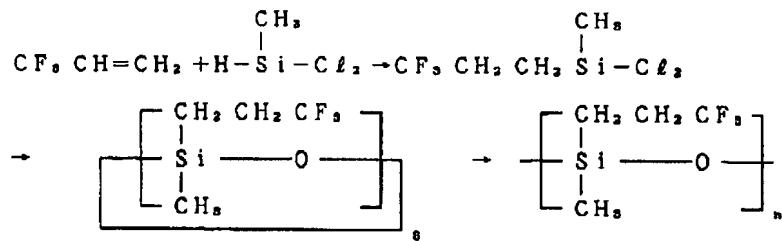


化1中のRは、炭素原子数1～6のアルキル基又はフェニル基、R_fは、炭素原子数3～15のパーフルオアルキル基、もしくは、炭素原子数3～15のパーフルオアルキルエーテル基であり、R¹は2価の有機基である；

【化2】

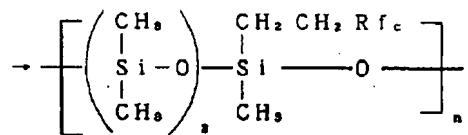
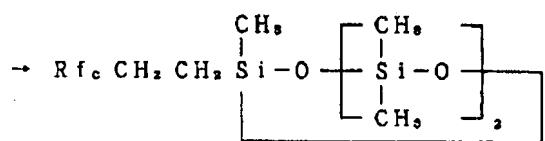
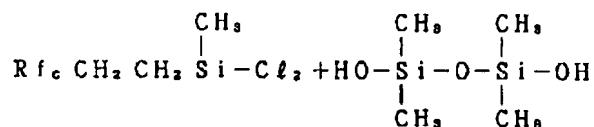
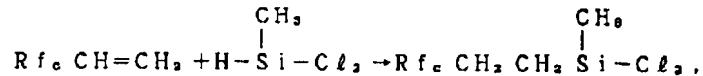


化2中の、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は置換又は非置換の一価の炭化水素基であり、これらは同一*



また、下記化4に示される方法も知られている（特公平3-75558号公報）。

※



化4中、R_fはパーフルオアルキル基を表す。

2

*でも異なっていても良い。また、mは0又は1～8の整数である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

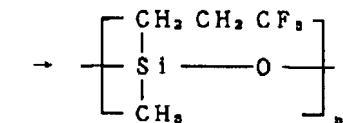
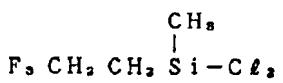
【産業上の利用分野】本発明は、含フッ素鎖状オルガノポリシロキサンの新規な製造方法に関し、特に、含フッ素シクロトリシロキサンを経由しない安価な含フッ素鎖状オルガノポリシロキサンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】含フッ素有機基を有する直鎖状オルガノポリシロキサンは、表面張力及び屈折率が小さく、また、電気絶縁性、離型性、撥水性、耐油性、耐溶剤性、潤滑性、耐熱性等に優れているので、広範囲の産業分野で様々な用途に使用されている。このような直鎖状オルガノポリシロキサンの工業的製造方法としては、従来から次の化3で表されるように、トリフルオロプロベンとジクロロメチルシランとからメチル-3, 3, 3, -トリフォルオロプロピルジクロロシランを製造し、次いでこれを加水分解クラッキングして環状モノマーとし、更に、これを開環重合してポリマーとする方法が知られている。

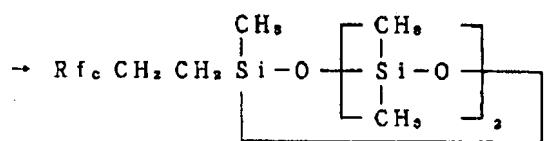
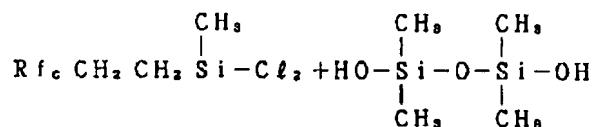
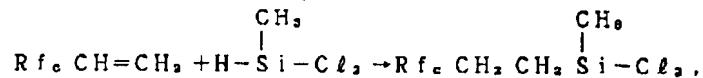
【0003】

【化3】



※【化4】

※



50 【0004】しかしながら、これらの方法はいずれも工

3

程が長いためにコストが高く、また、得られるポリマーのフッ素含有量が環状モノマーの構造によって規定されるので、これを任意に設定することは容易でないという欠点があった。そこで、発明者等は上記の欠点を解決すべく鋭意検討した結果、含フッ素シクロトリシロキサンを経由しない新規な合成方法を見いだし本発明に到達した。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の第1の目的は、フッ素含有量を任意に設定することのできる、直鎖状含フッ素オルガノポリシロキサンの製造方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、直鎖状含フッ素オルガノポリシロキサンの簡便且つ安価な製造方法を提供することにある。更に、本発明の第3の目的は、工業的生産に好適な、直鎖状含フッ素オルガノポリシロキサンの製造方法を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明の上記の諸目的は、有機溶媒の存在下で下記化5で表される含フッ素置換基を有するジクロロシランと、下記化6で表される α 、 ω -ジクロロシロキサン又はポリシロキサンとを、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、亜鉛、パラジウムから選ばれる金属の酸化物の少くとも一種の存在下で反応させることを特徴とする含フッ素鎖状オルガノポリシロキサンの製造方法によって達成された。

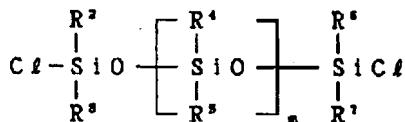
[0007]

【化5】



化5中のRは炭素原子数1～6のアルキル基又はフェニル基、R^fは、炭素原子数3～15のパーカルオロアルキル基、もしくは炭素原子数3～15のパーカルオロアルキルエーテル基であり、R¹は2価の有機基である：

【化6】



化6中の、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は置換又は非置換の一価の炭化水素基であり、これらは同一でも異なっていても良い。また、mは0又は1~8の整数であり、高フッ素含有率のオルガノボリシリコンを製造する場合にはmが0であることが好ましい。

【0008】本発明において使用される、前記化5で表される含フッ素置換基を有するジクロロシランにおいて、Rは例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ter-ブチル基、ヘキシリ基、シクロヘキシリ基等の炭素数1～6、好ましくは炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基であり、特にメ

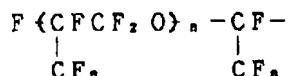
チル基であることが好ましい。又、一価の含フッ素基Rfは、炭素原子数3～15の、パーフルオロアルキル基若しくはパーフルオロアルキルエーテル基であり、鎖状、分岐状の何れでもよい。

〔0009〕 R_f の具体例としては、例えば一般式 C.
 F_{2m+1} = (但し、 m は3～15の整数)、

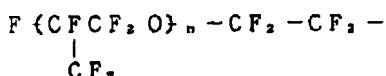
【化7】



[化8]



[11.9]



等で示されるものが挙げられる（但し、 n は1～5の整数である）。

【0010】更に具体的には、Rfとして以下のものを例示することができる。F- $(CF_2)_2-CF_2-$ 、F- $(CF_2)_6-CF_2-$ 、F- $(CF_2)_{14}-CF_2-$ 、 $(CF_3)_2-CF-$ 、 $(CF_3)_2-CF-(CF_2)_3-CF_2-$ 、 $CF_3-CF_2-CF_2-OCF(CF_3)-$ 、 $CF_3-CF_2-CF_2-OCF(CF_3)CF_2-OCF(CF_3)-$ 、 $CF_3-CF_2-CF_2-OCF_2-CF_2-$ 、 $CF_3-CF_2-CF_2-O-$ 、 $CF_3-CF_2-CF_2-OCF(CF_3)CF_2-O-$ 。

30 【0011】また、2価の有機基R¹としては、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)-、-CH₂CH(CH₃)-、-(CH₂)₄、-(CH₂)₆、-CH₂CH₂CH₂O-、-CH₂OCH₂CH₂CH₂-等の炭素数1~6、特に炭素数2~4のアルキレン基、オキシアルキレン基などを例示することができる。

【0012】次に、上記含フッ素置換基を有するジクロロシランと反応させる、前記化6で表される α , ω -ジクロロシロキサン又は α , ω -ジクロロポリシロキサンにおける R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、 t -ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、及びこれらの基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子等で置換した基、例えばクロロメチル基、3, 3, 3-トリフロ

ロプロピル基等を例示することができる。これらの中でも、炭素原子数が1～10、特に1～6の、脂肪族不飽和結合を除く非置換の一価炭化水素基が好ましく、特に、メチル基及びフェニル基等が好適である。

【0013】本発明で使用する金属酸化物は、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、亜鉛、パラジウムから選ばれる金属の酸化物、即ち、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、アルミナ、酸化亜鉛、酸化パラジウムから選ばれる少くとも一種である。これは反応時の脱塩素剤として作用するものであるので、その使用量は、含フッ素置換基を有するジクロロシランと、 α 、 ω -ジクロロシロキサン又はポリシロキサンの合計に対して、通常0.5～3倍モル、特に1～2倍モル使用することが好ましい。脱塩素反応の効率の点から、金属酸化物としては酸化亜鉛を使用することが好適である。又、使用する金属酸化物は、どのような製造方法で調製されたものであっても良いが、脱塩素効率の観点から微粉末状であることが好ましい。

【0014】本発明の反応は、通常加熱下で行われ、例えば、使用する有機溶媒の加熱還流下で行われる。ここで使用される好ましい有機溶媒としては、例えばアセトニトリル；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブロピル等の酢酸アルキル；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、1,1,1,-トリフロロエタン、ジクロロエタン、ベンゾトリフロライド、m-キシレンヘキサフロリド等のハロゲン化炭化水素等が挙げられるが、特に、アセトニトリル及び酢酸アルキルが好ましい。有機溶媒は、単独で使用しても、2種以上を混合して使用しても良い。

【0015】本発明の方法により得られる含フッ素鎖状オルガノポリシロキサンは、その分子鎖末端が塩素原子もしくはこれと金属酸化物との塩で封鎖されたものであるが、これは、必要に応じて、更に過剰量の水及び/又は塩酸、硫酸等のプロトン酸の水溶液を加えて攪拌処理する等の方法により、容易に両末端がシラノール基で封鎖された α 、 ω -ジヒドロキシポリシロキサンに変換することができる。

【0016】

【発明の効果】本発明の方法によれば、含フッ素ジクロロシランと α 、 ω -ジクロロシロキサン又はポリシロキサンの配合比率を選択することにより、任意のフッ素含有率を有するポリマーを得ることができ、高フッ素含有率のオルガノポリシロキサンを製造する場合には、通

常、 α 、 ω -ジクロロシラン又はポリシロキサンに対する含フッ素置換基を有するジクロロシランの配合比を、当モル以上、好適には1～1.5モル/モル程度とすることができる。また、反応は、金属酸化物による脱塩素縮合反応の一段反応で済むので簡便であり、製造コストも著しく低減される。

【0017】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

10 【0018】実施例1. 搅拌装置付500mlの四ツ口フラスコに、酸化亜鉛32.6g(0.4モル)、酢酸エチル70g及びメタキシレンヘキサフロライド50gを加え、加熱還流下で、含フッ素ジクロロシランF-(CF(CF₃)CF₂O)₂-CF(CF₃)CH₂CH₂Si(CH₃)Cl₂が59.3g(0.1モル)、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジクロロジシロキサンC1(CH₃)₂SiOS1(CH₃)₂C1が20.3g(0.1モル)及びメタキシレンヘキサフロライド30gの混合物を1時間かけて滴下した。

20 【0019】滴下終了後、さらに2時間加熱還流を続け、反応を終了させた。反応液を冷却した後、200mlの水を加え、生成した塩化亜鉛を溶解した。次に、懸濁している過剰の酸化亜鉛を濾過により分離し、固体分のない透明な有機層と水層に分離した後、有機層を水洗し、減圧加熱することにより有機溶媒を留去したところ、反応生成物61.9gを得た。収率は90%であった。得られた反応生成物について、¹H-NMR分析、及び、末端基の定量を行った所、以下の結果が得られた。

【0020】¹H-NMRスペクトル：

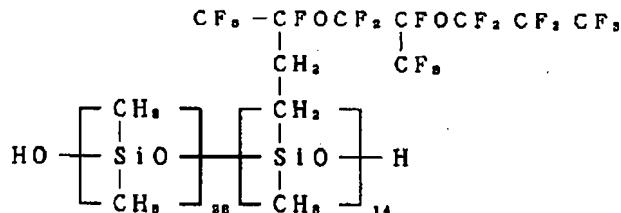
δ : 0.77～1.73 ppm (m, -CH₂-Si-， 2H)
2.03～2.87 ppm (m, -CH₂-CF, 2H)
0.20～0.70 ppm (m, -CH₃-Si, 15H)

末端基の定量：

シラノール基含有量：0.020モル/100g

40 【0021】以上の結果から、得られたオルガノポリシロキサンは、下記化10の平均分子式で表される含フッ素鎖状オルガノポリシロキサンであることが確認された。

【化10】



【0022】実施例2. 含フッ素ジクロロシランとして、ノナフロロヘキシリルメチルジクロロシランC₄F₉CH₂CH₂Si(CH₃)₂Cl₂を36.1g(0.1モル)使用した他は、実施例1と同様の操作で反応を行わせ、43.6gの生成物(収率96%)を得た。得られた生成物を分析した所、以下の結果が得られた。

【0023】¹H-NMRスペクトル:

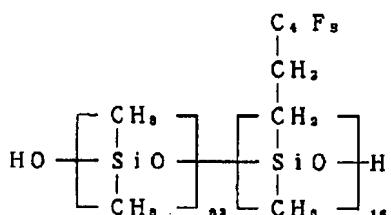
δ : 0.72~1.60 ppm (m, -CH₂-Si-, 2H)
1.74~2.80 ppm (m, -CH₂-CF, 2H)
0.15~0.61 ppm (m, -CH₃-Si-, 1H)

末端基の定量:

シラノル基含有量: 0.028モル/100g

【0024】以上の結果から、得られたオルガノポリシリコサンは、下記化11の平均分子式で表される含フッ素鎖状オルガノポリシリコサンであることが確認された。

【化11】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 延幸

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内